

A2

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-52872

⑤ Int. Cl. *

C 09 D 11/18

識別記号

P U A

庁内整理番号

7016-4J

⑭ 公告 昭和61年(1986)11月14日

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ボールペンインキ

⑮ 特 願 昭53-128863

⑯ 公 開 昭55-54370

⑰ 出 願 昭53(1978)10月18日

⑱ 昭55(1980)4月21日

⑲ 発 明 者 多 賀 秀 治 名古屋市昭和区緑町3-17 パイロットインキ株式会社
 ⑲ 発 明 者 本 多 和 彦 名古屋市昭和区緑町3-17 パイロットインキ株式会社
 ⑲ 出 願 人 パイロットインキ株式 名古屋市昭和区緑町3-17
 会社
 審 査 官 小 林 正 巳

1

⑲ 特許請求の範囲

1 必須成分として染料、樹脂、溶剤及び下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される化合物群から選ばれる化合物の1種または2種以上を含有してなるボールペンインキ。

一般式

$\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{nH}$

(1)

$\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{nOCR}$

(2)

$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{n'H}$

(3)

$\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

(4)

ここでRは炭素数11乃至23のアルキル基またはアルゲニル基またはヒドロキシアルゲニル基を表し、nは1乃至15、n'は1乃至8の数を表す。

発明の詳細な説明

本発明はボールペンインキに関するものである。

従来のボールペンインキは一般に染料、樹脂、溶剤及び潤滑剤兼助溶剤としてのオレイン酸から構成されている。

このオレイン酸の作用効果は

- (1) なめらかな書味を与える。
- (2) 乾燥を防止し、初筆(初期の書出し)をスムーズにする。
- (3) 染料の助溶剤となる。

などがあるがその反面、金属を腐食させる作用もあり特に黄銅、洋白のごとき銅-亜鉛合金を使用して作られたボールソケット部ではオレイン酸が銅、亜鉛と反応し不溶性のオレイン酸亜鉛やオレ

イン酸銅を生成し、これらがインキに配合されている染料および樹脂と作用して沈澱物を作りつゝにはチップのインキ溝を防ぎ、インキの流動を阻害し筆記不良とならしめる。

- 5 このオレイン酸の腐食作用は特に高温多湿時において著しく促進され、早い時は数ヶ月で筆記不能となり、遅くても2年以内でその傾向があらわれる。

本発明は、金属特に銅合金を腐食しない潤滑剤を用いたボールペンインキを提供することを目的としている。本発明のボールペンインキに用いられる潤滑剤は次のような最低条件を具備しなければならない。

- (1) 金属(特に銅合金)を腐食しない。
 - 15 (2) 主溶剤により高沸点でなければならない。
 - (3) 金属と吸着しうる原子または官能基を有していなければならない。
 - (4) 常温では勿論、0℃付近の低温でも液体又は液体に近い状態であること。
 - 20 (5) 非イオン性であること。
 - (6) 主溶剤とよく混合出来るものであること。
- 上記の条件をなぜ必要とするか、さらに詳しく記述すれば、

(1)の腐食のない事の必要性は、経時性能を向上させるためには腐食があつてはならない事は当然である。

(2)の高沸点であることの必要性は、ボールペンの場合キャップあるいは尾栓によつてボールペン

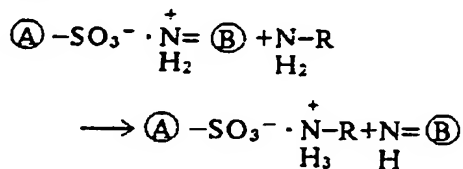
インキ中の溶剤の蒸発を防ぐ事は通常的使用方法では不可能であり、従つて、インキ中の溶剤の蒸発を出来るだけ少なくするために溶剤の蒸気圧の低いものを使用する事が経時性能向上につながる。さらに、乾燥をも防止する事から、常にボール部を濡れた状態におくことが出来るので初期の書出し性を良くする事が出来る。

(3)の金属との吸着基を必要とする理由としては、ボールおよびボールソケット部にインキが十分に吸着する事により、ボールおよびボールソケット部を濡らしこれがボールソケット部の摩耗を防止する。

(4)の液体又は液体に近い状態が望ましい理由としては、ボールペンの使用条件中には冬期の屋外での使用も考慮する必要がある、その場合低温で凝固するようなものは、その潤滑効果が著しく弱まるためである。

(5)のイオン性のないものが良い理由は、特に染料との反応が問題となり、ボールペン用の染料は前述の通りであるが、なかでも耐水性、耐光性共に優れている染料として次の2系列の染料が主として使用される。

酸性染料直接染料と塩基性染料の造塩染料、酸性染料直接染料のアミン化染料、これらの染料に例えばイオン性を有するアルキルアミンを組合せた場合、互換反応が起こり、生成されたアミン塩染料又は塩基性染料が使用の主溶剤に不溶又は溶解能力が劣る等の理由から沈澱物となつてしまう危険が大きい。この様な例を具体的に示すと、タートラジン（酸性染料）とオーラミン（塩基性染料）によつて造塩された造塩染料にオクチルアミンを併用した場合に、不溶性のタートラジンの析出が見られた。この反応を図式で示せば次の通りである。



沈澱

①は酸性染料母体を、②は塩基性染料母体を表

わす。

(6)の主溶剤との相溶を必要とする理由は、互に全く混合しないものは論外として、分散状態で溶剤中に混合するものでも、初期にはその効果は認められるが、経時により溶剤と分離してインキに好ましくない影響を及ぼす傾向にあるからである。

以上6項目の条件を満たすものを種々検討し、その効果を確認した結果、下記一般式で表わされる化合物群から選ばれる化合物が有効である事を見出した。

その一つは一般式 $\text{R} - \text{COO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) n\text{H}$ (Rはアルキル基またはアルケニル基またはヒドロキシアルケニル基を示す) で表される脂肪酸とエチレンオキサイド縮合物であるポリエチレングリコール脂肪酸エステルで、酸成分は炭素数12~24の高級脂肪酸類が有効であつた。また、エチレンオキサイドの付加モル数nは1~15モルが妥当で、それ以上では吸水性が強くなりインキ性能を劣化させる。

他の一つは、一般式 $\text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) n\text{H}$ で表される高級アルコールとエチレンオキサイドの縮合物で、アルコール成分は炭素数12~24の高級アルコール類が有効であつた。また、エチレンオキサイドの付加モル数nは1~8モルが妥当で、それ以上は固形となり低温での潤滑性がやや劣るという結果を得た。

さらに他の一つは、一般式 $\text{R} - \text{COO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) n\text{OCR}$ で表されるポリエチレングリコール脂肪酸ジエステルで、酸成分は炭素数12~24の高級脂肪酸であり、ポリエチレンオキサイドの付加モル数は1~15モルが有効であつた。

最後の一つは、一般式 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるモノグリセライドであり、酸成分は炭素数12~24の高級脂肪酸類が有効であつた。なかでも、モノリシノレインは初期書出し性能を著しく向上させるものであつた。

以上の一般式で示される化合物群は非イオン活剤として有用なものであり、その代表的なものについて予備実験を行い、結果を表1に示した。

表

1

化 合 物	エチレンオキサ イド付加モル数	腐食	50℃10日間 での蒸発	相溶性	室温での状態
ポリエチレングリコー ルモノオレエート	5モル	なし	ほとんどなし	良好	液 体
〃	15モル	なし	〃	〃	〃
ポリオキシエチレンオ レイルエーテル	5モル	〃	0.8%蒸発	〃	〃
ポリエチレングリコー ルジオレエート	6モル	〃	0.4%蒸発	〃	〃
モノリシノレイン	—	〃	ほとんどなし	〃	〃
オレイン酸	—	あり	〃	〃	〃
フェニールグリコール (代表的溶剤)	—	なし	1.0%蒸発	—	〃

前記の実験について説明を加えると、腐食性については黄銅棒を各試料液に浸漬して60℃ 5日間放置し液中にあきらかに銅イオンの検出が認められたものを腐食ありと評価した。その結果、オレ

イン酸以外の活性剤はすべて腐食なしと判定された。
蒸発性については実際の蒸発を考慮して、口径30mmの秤量罫に各試料液5gを入れ50℃10日間放置後の減量を測定した。その結果、代表例としてあげた非イオン活性剤はすべて代表的溶剤として用いられるフェニールグリコールより蒸発が少なく良好な結果を示した。

又、主溶剤との相溶性テストはフェニールグリコールと各試料1：1の比率で混合して、その時十分に相溶しているかどうか試験したものですべて良好であつた。

前記の非イオン活性剤の使用量は1重量%未満ではほとんど効果がなく、50重量%以上使用した場合は染料が充分溶解されない。従つて、1～50重量%の使用量が限度であるが、3～30重量%の添加が効果的であつた。

これらを添加して得られたボールペンインキは充分そのねらいとする所を満足するものであり、効果は以下のように認められた。

(1) 初筆性能は未添加インキと比べて著しい向上が認められた。

(2) 書味がなめらかになり、ボールおよびボールソケット部の摩耗がほとんど認められず、イン

キ消費しおわる迄均一なインキ出を示した。

(3) ボールペンの保存寿命が著しく向上された。
次に実施例について説明する。

インキはすべて成分中の溶剤及び潤滑剤等の液体成分を混合した溶媒中に染料を添加し、60～80℃の加熱下で攪拌溶解する。染料溶解後、樹脂を添加し、攪拌溶解して得られるペーストを加熱状態でろ布を通して加圧ろ過させる方法により製造される。

以下の部の表示は重量部をさす。

実施例 1

スピロンバイオレットCRH (保土谷化学工業社製 ソルベント染料) 15部
サビニールブルーGLS (サンド社製 銅フタロシアニン系ソルベント染料) 15部
フェニールグリコール 20部
ベンジルアルコール 15部
ケトン樹脂 (シクロヘキサノノーホルムアルデヒド縮合物) 25部
ポリエチレングリコールジオレエート (エチレンオキサイド 6モル付加物) 10部

上記配合にてボールペン用青インキを得た。

実施例 2

スピロンレッドCGH (保土谷化学工業社製 ソルベント染料) 20部
スピロンレッドCBH (保土谷化学工業社製 ソルベント染料) 7部
フェニールグリコール 32部

7

8

ベンジルアルコール 15部
 N-メチル-2-ピロリドン 10部
 ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレン
 オキサイド 5 モル付加物) 10部
 アルコックス R-150 (明成化学 ポリオキシ 5
 エチレン樹脂) 6部

上記配合にてボールペン赤インキを得た。

実施例 3

スピロンバイオレットCRH (保土谷化学工業社
 製 ソルベント染料) 20部 10
 スピロニエローC2GH (保土谷化学工業社製
 ソルベント染料) 10部
 フェニールグリコール 22部
 ベンジルアルコール 20部
 ケトン樹脂 20部 15
 ポリエチレングリコールモノオレエート (エチレ
 ンオキサイド 5 モル付加物) 8部

上記の配合にてボールペン黒インキを得た。

実施例 4

スピロンバイオレットCRH (保土谷化学工業社 20
 製 ソルベント染料) 15部
 バリファーストブラック802 (オリエン化学工
 業社製 含金属系ソルベント染料) 15部
 バリファーストイエローAUM (オリエン化学
 工業社製 造塩系ソルベント染料) 5部 25
 フェニールグリコール 20部
 ベンジルアルコール 15部
 ケトン樹脂 20部
 ポリエチレングリコールジオレエート (エチレン
 オキサイド 6 モル付加物) 10部 30

上記配合にてボールペン黒インキを得た。

実施例 5

バリファーストレッド 1309 (オリエン化学工
 業社製 造塩系ソルベント染料) 20部
 フェニールグリコール 46部 35
 ベンジルアルコール 11部
 エスレック BH-1 (積水化学工業社製 ブチ
 ラール樹脂) 7部
 ポリエチレングリコールジオレエート (エチレン
 オキサイド 6 モル付加物) 16部 40

上記配合にてボールペン赤インキを得た。

実施例 6

バリファーストレッド 1306 (オリエン化学工

業社製 造塩系ソルベント染料) 20部
 オイルイエロー 105 (オリエン化学工業社製
 ソルベント染料) 5部
 フェニールグリコール 25部
 ベンジルアルコール 15部
 ポリビニールピロリドン 3部
 スルフォアミド樹脂 20部
 ナイミンL-201 (日本油脂社製 ドデシルエタ
 ノールアミン) 2部
 モノリシノレイン 10部

上記配合にてボールペン赤インキを得た。

実施例 7

バリファーストブルー1607 (オリエン化学工業
 社製 造塩系ソルベント染料) 20部
 フェニールグリコール 25部
 ベンジルアルコール 12部
 ケトン樹脂 25部
 ポリエチレングリコールモノオレエート (ポリエ
 チレンオキサイド 15モル付加物) 18部

上記配合にてボールペン青インキを得た。

実施例 8

サビニールイエローRLS (サンド社製、ソルベン
 ト染料) 7部
 サビニールブルーGLS (サンド社製 銅フタロシ
 アニン系ソルベント染料) 28部 25
 フェニールグリコール 34部
 ベンジルアルコール 15部
 ポリビニールピロリドン樹脂 6部
 ポリエチレングリコールモノオレエート (ポリエ
 チレンオキサイド 5 モル付加物) 10部

上記配合にてボールペン緑インキを得た。

次に比較例として、各実施例のインキ組成中の
 潤滑剤に代えて溶剤 (フェニールグリコール) を配
 合したインキを比較例A系列インキとし、前記潤
 滑剤に代えてオレイン酸を配合したインキを比較
 例B系列インキとして、後述の試験に供した。

試験は、各インキを黄銅製のチップを備えた中
 しんに充填した試料について行つた。試験結果は
 実施例のインキ、比較例A系列インキ及び比較例
 B系列のインキによりはつきり差が表われ、各系
 列内のインキ間には、大きな差は認められなかつ
 たので、各系列インキについての平均的な結果を
 表2にまとめた。

表

2

試験項目		試料	実施例のインキ	比較例 A系列のインキ	比較例 B系列のインキ
初 筆			即筆記可	書き出せるまでに10cm以上の空書要	即筆記可
1000m筆記後の摩耗量(ボール没入後)			はゞ0	5~10 1000 ^{mm}	はゞ0
インキ出 (mg/100m)	初 期		約30	約30	約30
	1000m筆記時		約30	約20	約30
加熱促進(60℃)	10日後		即筆記可	筆記不能	筆記不能
	30日後		即筆記可	—	—
高温多湿テスト (50℃、90%RH)	10日後		即筆記可	筆記不能	筆記不能
	30日後		即筆記可	—	—

試験条件の説明

1 初筆試験

インキ充填後1日放置された試料について筆記する。

2 ボールソケット部の摩耗及びインキ出

JISS6039(1970)7.4頁の筆記試験方法により筆記させた試料について、ボール没入長及び初期のインキ消費量及び1000m筆記時のインキ消費量を測定した。

3 加熱促進試験

各試料を60℃の恒温槽中に横置し、10日後及び30日後に取出し、常温にまで放冷後、初筆試験を行った。尚、60℃、30日のテストは従来の経験より、室温約2年経時に相当すると考えられる。

4 耐高温高湿試験

各試料を50℃、90%RHに調節された恒温恒湿槽中に横置し、10日後及び30日後に取出し、

常温にまで戻した後、初筆試験を行った。

試験結果の説明

比較例A系列のインキを用いた試料では、インキ中に潤滑剤が配合されていないため、初筆性能が悪く、加熱によりその傾向は一層増長されている。また筆記によりボールとソケットとの摩擦によるソケット部の摩耗が生じ、インキ出の減少、それらに伴う書味の悪化等の現象が現われて実用は不可能である。一方、潤滑剤としてオレイン酸が配合されている比較例B系列インキの試料では、前記の欠点は解消されているが、加熱促進及び高温高湿試験の結果にみられるよう、チップの腐食による筆記不良の発生は避けられない。

実施例インキの試料では潤滑剤がチップの腐食を起すことなく、その性能を発揮して、前記の難点を解消していることが、試験結果から明らかである。